

=> d L77 ibib,ab total

L77 ANSWER 1 OF 5 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS  
 ACCESSION NUMBER: 1995:785144 CAPLUS  
 DOCUMENT NUMBER: 123:270817  
 TITLE: Thermal recording materials using imidosalicylic acid derivative color developer  
 INVENTOR(S): Tanabe, Yoshimitsu; Kobayashi, Yuki; Nakatsuka, Masakatsu; Yoshikawa, Kazuyoshi; Hasegawa, Kyoharu; Koike, Naomasa  
 PATENT ASSIGNEE(S): Mitsui Toatsu Chemicals, Japan; Mitsubishi Paper Mills Ltd  
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 21 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Japanese  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	A2	19950606	JP 1994-114813	19940527
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1993-138061	19930610

The title materials contain an electron-donating color former and .gtoreq.1 selected from salicylic acid derivs. I (A = divalent aliph. group, divalent arom. group; X1, X2 = H, halo, alkyl, alkoxy, aralkyl, aryl) and their metal salts as an electron-accepting compd. A thermal recording paper using 3-di-n-butylamino-6-methyl-7-anilinofluoran and Zn phthalimidosalicylate gave high d. images and low fog backgrounds showing good storage stability.

L77 ANSWER 2 OF 5 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS  
 ACCESSION NUMBER: 1991:679994 CAPLUS  
 DOCUMENT NUMBER: 115:279994  
 TITLE: Preparation of N-alkyl derivatives of demethylcantharidic acid imide  
 INVENTOR(S): Wang, Fulai; Huang, Lijuan; et al.  
 PATENT ASSIGNEE(S): Beijing Teacher's University, Peop. Rep. China  
 SOURCE: Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, 9 pp.  
 CODEN: CNXXEV  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Chinese  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
CN 1050877	A	19910424	CN 1989-107660	19891009

OTHER SOURCE(S): CASREACT 115:279994; MARPAT 115:279994  
 AB Title compds. I [R = alkyl, (un)substituted phenylalkyl] were prep'd. by N-alkylation of I (R = H) with alkyl halides in the presence K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and quaternary ammonium compds. Thus, refluxing I (R = H) with BuBr in EtOAc in the presence of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Bu<sub>4</sub>NBr for 6 h gave 85.9% I (R = Bu).

L77 ANSWER 3 OF 5 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS  
 ACCESSION NUMBER: 1976:85622 CAPLUS  
 DOCUMENT NUMBER: 84:85622

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-144477

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl.  
B 41 M 5/30

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 41 M 5/ 18

108

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平6-114813

(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(31)優先権主張番号 特願平5-138061

(32)優先日 平5(1993)6月10日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003126

三井東庄化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 田辺 良満

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東庄化学株式会社内

(72)発明者 小林 由紀

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東庄化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

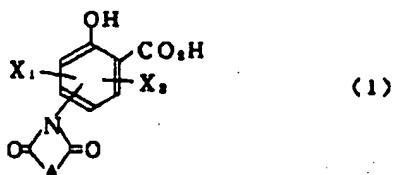
(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

【目的】 未発色部および発色画像の保存安定性を向上させた感熱記録材料を提供する。

【構成】 電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩から選ばれる少なくとも1種を含有する感熱記録材料。

【化1】

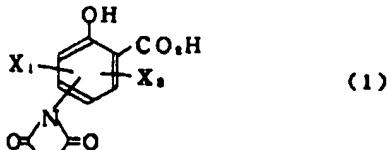


(式中、Aは2価の脂肪族基または2価の芳香族基を表し、X1およびX2は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を表す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として一般式(1) (化1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩から選ばれる少なくとも1種を含有する感熱記録材料。

## 【化1】



(式中、Aは2価の脂肪族基または2価の芳香族基を表し、X1およびX2は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を表す)

【請求項2】 一般式(1)において、Aが炭素数2～16の脂肪族基または炭素数6～20の芳香族基である請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項3】 さらに金属化合物を含有する請求項1または2記載の感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感熱記録材料に関する。さらに詳しくは、特に未発色部(地肌)および発色画像の保存安定性を向上させた感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、電子供与性発色性化合物と電子受容性化合物(顔色剤)との呈色反応を利用した感熱記録材料はよく知られている(例えば、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報)。感熱記録材料は比較的安価であり、また、記録機器がコンパクトで且つメンテナンスフリーであるという利点があるために、ファクシミリ、記録計、プリンターの分野において幅広く利用されている。最近では、感熱記録材料の利用分野はさらに広がり、且つ多様化しており、さらに過酷な環境下で使用する用途(例えば、ラベル、プリペイドカード等)へと広がっている。しかし、公知の2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン("ビスフェノールA")、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルなどを電子受容性化合物とする感熱記録材料は、過酷な環境下(例えば、油、溶剤、油脂、蛍光ペン等の筆記具等との接触下あるいは多湿環境下)では、その未発色部が著しく汚染(地汚れ)されたり、また発色画像が褪色したりする等の欠点がある。

【0003】 そのような欠点を改良するものとして置換アミノ基を有するサリチル酸誘導体またはその金属塩を電子受容性化合物として含有する感熱記録材料が提案されている(特開昭63-95979号公報)。しかし、

10

特開昭63-95979号公報には、本発明に係るイミド基を置換基として有するサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩については、全く開示されていない。特開昭63-95979号公報に記載されている、例えば、4-フェニルアセチルアミノサリチル酸あるいは該化合物の金属塩(例えば、亜鉛塩)を電子受容性化合物とした感熱記録材料は発色画像の保存安定性(例えば、耐温熱性、耐油性)がやはり不良であり、更には、発色感度が低く、実用的な高速記録に対応した感熱記録材料とは言い難い。また該公報中で開示されている4-ベンゾイルアミノサリチル酸あるいは該化合物の金属塩(例えば、亜鉛塩)を電子受容性化合物とした感熱記録材料もやはり発色画像の保存安定性(例えば、耐温熱性、耐油性)が不良であり、且つ発色感度が低いという欠点がある。このような現状を背景に、未発色部および発色画像の保存安定性がより一層改良され、且つ発色感度の良好な感熱記録材料が強く望まれている。

【0004】 一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体に関しては、幾つかの化合物は既に公知である(例えば、Pharm. Acta Helv., 55, 50 (1980)、米国特許第3808230号、独国特許第1111635号、英国特許第1533068号、特開昭55-24127号公報)ものの、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩の感熱記録材料への適用性については、全く知られていない。

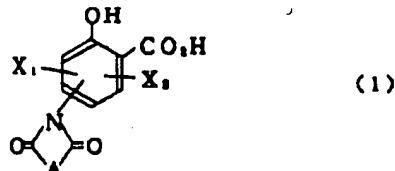
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、未発色部(地肌)および発色画像の保存安定性を著しく改善した感熱記録材料を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上述の要望にこたえるべく、感熱記録材料、特に電子受容性化合物に関する検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、電子供与性発色性化合物および電子受容性化合物を含有する感熱記録材料において、該電子受容性化合物として一般式(1) (化1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩から選ばれる少なくとも1種を含有する感熱記録材料に関するものである。

## 【化2】



(式中、Aは2価の脂肪族基または2価の芳香族基を表し、X1およびX2は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を表す)

【0007】本発明に係る一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体において、Aは2価の脂肪族基または2価の芳香族基を表し、好ましくは、置換基を有していてもよい2価の飽和または不飽和脂肪族基、あるいは置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表す。より好ましくは、Aは置換基を有していてもよい総炭素数2~16の2価の飽和または不飽和脂肪族基、あるいは置換基を有していてもよい総炭素数6~20の2価の芳香族基である。尚、2価の脂肪族基は、2価の鎖状の脂肪族基でもよく、2価の環状の脂肪族基でもよい。さらに、2価の脂肪族基中の1ヶの炭素原子は、酸素原子または硫黄原子で置き換えられていてもよい。

【0008】2価の脂肪族基または2価の芳香族基の具体例としては、例えば、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 6-ヘキシレン基、1, 7-ヘプチレン基、1, 8-オクチレン基、1, 10-デシレン基、1, 12-ドデシレン基、1, 2-シクロベンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘプチレン基、1, 2-シクロオクチレン基、1, 2-シクロデシレン基、1, 2-シクロドデシレン基、2, 3-ノルボルニレン基〔"1, 2-3, 6-エンドメチレン-ヘキサヒドロフェニレン基"〕、2, 3-ビシクロ〔2. 2. 2〕オクチレン基〔"1, 2-3, 6-エンドエタノ-ヘキサヒドロフェニレン基"〕。

【0009】1, 2-ビニレン基、1, 2-1-シクロヘキセニレン基〔"1, 2-3, 4, 5, 6-テトラヒドロフェニレン基"〕、1, 2-4-シクロヘキセニレン基〔"1, 2-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基"〕、2, 3-5-ノルボルネニレン基〔"1, 2-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基"〕、9, 10-トリシクロ〔4. 2. 2. 0<sup>1, 8</sup>〕デカ-3, 7-ジエニレン基〔"1, 2-4, 5-シクロブテノ-3, 6-エンドエテノ-ヘキサヒドロフェニレン基"〕、1, 2-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基、1, 2-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、2, 2'-ビフェニレン基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。さらにこれらの基は置換基を有していてもよい。

【0010】特に好ましい、Aとしては、置換基を有していてもよい炭素数2~10の1, ω-アルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数2~10の1, ω-アルケニレン基、置換基を有していてもよい1, 2-ヘキサヒドロフェニレン基、置換基を有していてもよい1, 2-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基、置換基を有していてもよい1, 2-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基、置換基を有していてもよい1, 2-3, 6-エポキシ-1,

2, 3, 6-テトラヒドロフェニレン基、置換基を有していてもよい1, 2-フェニレン基、置換基を有していてもよい2, 3-ナフチレン基、置換基を有していてもよい1, 8-ナフチレン基、置換基を有していてもよい1, 2-4, 5-シクロブテノ-3, 6-エンドエテノ-ヘキサヒドロフェニレン基などである。

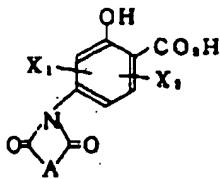
【0011】係る置換基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1~8のアルキル基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基など炭素数1~8のアルコキシ基、例えば、ベンジル基、α-メチルベンジル基、クミル基などの炭素数7~10のアラルキル基、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-クロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などの炭素数6~10のアリール基、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、さらにニトロ基などを挙げができる。特に好ましい置換基は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数6~10のアリール基、塩素原子である。尚、基Aにおいて、幾何異性体(シス体、トランス体、エンド体、エキソ体)が存在する場合には、これら幾何異性体は、各自単独で使用することもでき、さらにはこれらの幾何異性体の混合物でもよい。

【0012】一般式(1)において、X1およびX2は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基またはアリール基を表し、好ましくは水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20の鎖状アルキル基、炭素数5~14の環状アルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数7~20のアラルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、より好ましくは水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1~4の鎖状アルキル基、シクロヘキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ベンジル基、α-メチルベンジル基、クミル基またはフェニル基であり、特に水素原子は好ましい。

【0013】一般式(1)で表される化合物は、サリチル酸骨格内にイミド基を有するものであり、イミド基の置換位置はサリチル酸骨格において、3位、4位、5位

あるいは6位の位置であり、3位、4位あるいは5位の位置に置換されていることがより好ましく、4位あるいは5位の位置に置換されていることが特に好ましい。すなわち、一般式(1-a) (化3) または一般式(1-b) (化4) で表されるサリチル酸誘導体が特に好ましい。

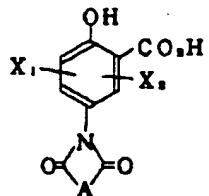
## 【化3】



(1-a)

(式中、A、X1 およびX2 は前記に同じ)

## 【化4】



(1-b)

(式中、A、X1 およびX2 は前記に同じ)

【0014】本発明に係る一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩の具体例としては、例えば、以下に挙げるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩を例示することができるが、勿論本発明はこれらにより限定されるものではない。

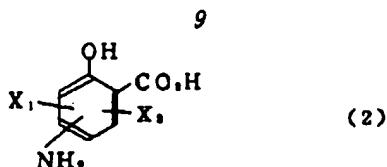
## 【0015】例示化合物

## 番号

- 1) 3-サクシイミドサリチル酸
- 2) 3-グルタルイミドサリチル酸
- 3) 3-マレイミド-5-メチルサリチル酸
- 4) 3-フタルイミド-5-クロロサリチル酸
- 5) 3-(c1s-ヘキサヒドロフタルイミド)-5-クミルサリチル酸
- 6) 3-(4'-メチルフタルイミド)サリチル酸
- 7) 3-(2', 3'-ナフトルイミド)サリチル酸
- 8) 4-サクシイミドサリチル酸
- 9) 4-(3'-メチル-3'-フェニルサクシイミド)サリチル酸
- 10) 4-(3'-メチル-3'-ベンジルサクシイミド)サリチル酸
- 11) 4-グルタルイミドサリチル酸
- 12) 4-アシビイミドサリチル酸
- 13) 4-ビメリイミドサリチル酸
- 14) 4-セバシイミドサリチル酸
- 15) 4-(c1s-ヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 16) 4-(mixture of cis, trans - 4'-メチルヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸

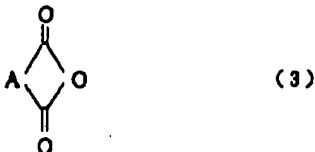
- 17) 4-(c1s-3', 6'-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 18) 4-マレイミドサリチル酸
- 19) 4-(2', 3'-ジメチルマレイミド)サリチル酸
- 20) 4-(2', 3'-ジフルオロマレイミド)-5-エチルサリチル酸
- 21) 4-(2', 3'-ジクロロマレイミド)サリチル酸
- 22) 4-(3', 4', 5', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 23) 4-(c1s-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 24) 4-(c1s-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 25) 4-(c1s-3', 6'-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 26) 4-(c1s-3', 6'-エボキシ-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸
- 27) 4-フタルイミドサリチル酸
- 28) 4-(4'-メチルフタルイミド)サリチル酸
- 29) 4-(4'-tert-ブチルフタルイミド)サリチル酸
- 30) 4-(4'-n-ヘキシルフタルイミド)サリチル酸
- 31) 4-(3'-メトキシフタルイミド)サリチル酸
- 32) 4-(3'-n-プロポキシフタルイミド)サリチル酸
- 33) 4-(4'-メトキシフタルイミド)サリチル酸
- 34) 4-(4'-n-ブトキシフタルイミド)サリチル酸
- 35) 4-(3'-フルオロフタルイミド)-5-フェニルサリチル酸
- 36) 4-(4'-クロロフタルイミド)サリチル酸
- 37) 4-(3', 6'-ジクロロフタルイミド)サリチル酸
- 38) 4-(4', 5'-ジクロロフタルイミド)サリチル酸
- 39) 4-(4', 5'-ジプロモフタルイミド)-5-エトキシサリチル酸
- 40) 4-(3', 4', 5', 6'-テトラクロロフタルイミド)-5-ベンジルサリチル酸
- 41) 4-(3'-ニトロフタルイミド)サリチル酸
- 42) 4-(4'-ニトロフタルイミド)サリチル酸
- 43) 4-(1', 2'-ナフタルイミド)サリチル酸
- 44) 4-(2', 3'-ナフタルイミド)サリチル酸
- 45) 4-(5'-メチル-2', 3'-ナフタルイミド)サリチル酸

- 4 6) 4-(1', 8'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 4 7) 4-(4'-クロロ-1', 8'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 4 8) 4-(2', 2"-ビフェニルイミド) サリチル酸  
 4 9) 5-サクシイミドサリチル酸  
 5 0) 5-(3'-メチル-3'-フェニルサクシイミド) サリチル酸  
 [0017] 5 1) 5-(3'-メチル-3'-ベンジルサクシイミド) サリチル酸  
 5 2) 5-グルタルイミドサリチル酸  
 5 3) 5-アジビイミドサリチル酸  
 5 4) 5-ビメリイミドサリチル酸  
 5 5) 5-セバシイミドサリチル酸  
 5 6) 5-(c i s-ヘキサヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 5 7) 5-(mixture of cis, trans -4'-メチルヘキサヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 5 8) 5-(c i s-3', 8'-エンドメチレン-ヘキサヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 5 9) 5-マレイイミドサリチル酸  
 6 0) 5-(2', 3'-ジメチルマレイイミド) サリチル酸  
 6 1) 5-(2', 3'-ジフルオロマレイイミド) サリチル酸  
 6 2) 5-(2', 3'-ジクロロマレイイミド) サリチル酸  
 6 3) 5-(3', 4', 5', 6'-テトラヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 6 4) 5-(c i s-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 6 5) 5-(c i s-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 6 6) 5-(c i s-3', 6'-エンドエタノ-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 6 7) 5-(c i s-4', 5'-シクロブテノ-3', 6'-エンドエテノ-ヘキサヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 6 8) 5-フタルイミドサリチル酸  
 6 9) 5-(4'-メチルフタルイミド) サリチル酸  
 7 0) 5-(4'-tert-ブチルフタルイミド) サリチル酸  
 7 1) 5-(4'-n-ヘキシルフタルイミド) サリチル酸  
 7 2) 5-(3'-メトキシフタルイミド) サリチル酸  
 7 3) 5-(3'-n-プロポキシフタルイミド) サリチル酸  
 7 4) 5-(4'-メトキシフタルイミド) サリチル酸
- 50
- 7 5) 5-(4'-エトキシフタルイミド) サリチル酸  
 [0018] 7 6) 5-(3'-フルオロフタルイミド) サリチル酸  
 7 7) 5-(4'-クロロフタルイミド) サリチル酸  
 7 8) 5-(3', 6'-ジクロロフタルイミド) サリチル酸  
 7 9) 5-(4', 5'-ジクロロフタルイミド) サリチル酸  
 8 0) 5-(4', 5'-ジブロモフタルイミド) サリチル酸  
 8 1) 5-(3', 4', 5', 6'-テトラクロロフタルイミド) サリチル酸  
 8 2) 5-(3'-ニトロフタルイミド)-4-メトキシサリチル酸  
 8 3) 5-(4'-ニトロフタルイミド) サリチル酸  
 8 4) 5-(1', 2'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 8 5) 5-(2', 3'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 8 6) 5-(5'-メチル-2', 3'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 20 8 7) 5-(1', 8'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 8 8) 5-(4'-クロロ-1', 8'-ナフタルイミド) サリチル酸  
 8 9) 5-(2', 2"-ビフェニルイミド) サリチル酸  
 9 0) 6-グルタルイミドサリチル酸  
 9 1) 6-アジビイミドサリチル酸  
 9.2) 6-ビメリイミドサリチル酸  
 9 3) 6-セバシイミドサリチル酸  
 9 4) 6-(c i s-ヘキサヒドロフタルイミド) サリチル酸  
 9 5) 6-フタルイミド-4-メトキシサリチル酸  
 9 6) 6-(4'-メチルフタルイミド) サリチル酸  
 9 7) 6-(4'-クロロフタルイミド) サリチル酸  
 9 8) 6-(4', 5'-ジクロロフタルイミド) サリチル酸  
 9 9) 6-(4'-ニトロフタルイミド) サリチル酸  
 100) 6-(2', 3'-ナフタルイミド) サリチル酸
- [0019] 本発明に係る一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体は、其自体公知の方法(例えば、Pharm. Acta. Helv., 55, 50 (1980)、英國特許第1533068号、独國特許第11111635号、特開昭55-24127号公報に記載の方法)により製造することができる。すなわち、代表的には、一般式(2)(化5)で表されるアミノサリチル酸誘導体と一般式(3)(化6)で表される酸無水物誘導体を反応させることにより、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体を製造することができる。
- 【化5】



(式中、X1 およびX2 は前記に同じ)

【化6】



(式中、Aは前記に同じ)

【0020】本発明に係る一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩において、金属塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどの1価の金属塩を含むものであるが、より好ましくは、多価金属塩であり、より好ましくは、2価、3価あるいは4価の金属塩であり、特に好ましくは、2価の金属塩である。多価金属塩の具体例としては、例えば、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ニッケル、スズ、銅、モリブデン、タンクステン、ジルコニウム、マンガン、コバルト、チタン、アルミニウム、鉄の塩を挙げることができ、好ましくは、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウムの塩であり、より好ましくは、亜鉛、マグネシウム、カルシウムの塩であり、特に、亜鉛塩は好ましい。

【0021】また、本発明に係る一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩、例えば、1価のナトリウム、カリウム、リチウム塩などのアルカリ金属塩は、通常、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体1当量に対し、0.8~1.2当量、好ましくは、1.0~1.1当量の水酸化アルカリ金属化合物、炭酸アルカリ金属化合物、炭酸水素アルカリ金属化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなど）を水溶液中で作用させ製造することができる。また、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩において、2価、3価および4価の金属塩は、通常、水存在下で上述した一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩1当量に対し、0.8~1.5当量、好ましくは、1.0~1.2当量の水可溶性の対応する2価、3価あるいは4価の金属化合物を作成させることにより、水難溶性あるいは水不溶性のサリチル酸誘導体の金属塩として製造される。尚、この場合の当量とは、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩1モルに対し、多価金属化合物が、例えば、2価の金属化合物（例えば、硫酸亜鉛）の場合には、0.5モルの2価の金属化合物が1当量に相当するものである。この際、所望に応じて加熱を行ったり、あるいは有機溶媒

を共存させてもよい。尚、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩としては、複数の異なる一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体のアルカリ金属塩を用いてもよく、例えば、4-フタルイミドサリチル酸と4-(2',3'-ナフタルイミド)サリチル酸のそれぞれのアルカリ金属塩の混合塩、または4-フタルイミドサリチル酸と5-フタルイミドサリチル酸のそれぞれのアルカリ金属塩の混合塩に多価金属化合物を作成させて調製された2価、3価あるいは4価の金属塩も本発明の感熱記録材料用の電子受容性化合物として使用できる。

【0022】上記の水可溶性の多価金属化合物としては、例えば、硫酸亜鉛、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化アルミニウム等の塩化物、酢酸亜鉛、酢酸マンガン等の酢酸塩等が挙げられる。上述のように製造される一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩は、製造条件、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の種類、金属塩の種類、または製造条件などにより、時として水和物等の溶媒和物を形成することがあるが、該溶媒和物も本発明の感熱記録材料用の電子受容性化合物として好適に使用できる。勿論、該溶媒和物より、水などの溶媒を除いた一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体の金属塩も本発明の感熱記録材料に使用できる。本発明の感熱記録材料は、電子受容性化合物として、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩から選ばれる少なくとも1種を用い次のように製造する。本発明の感熱記録材料においては、電子受容性化合物として一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩は、それ自身単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。さらには、一般式(1)で表される1種以上のサリチル酸誘導体と一般式(1)で表される1種以上のサリチル酸誘導体の金属塩を併用してもよい。本発明の感熱記録材料においては、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩の使用量に関しては、特に限定するものではないが、通常、電子供与性発色性化合物100重量部に対し、50~700重量部程度、好ましくは、100~500重量部程度使用するのが望ましい。

【0023】本発明の感熱記録材料は、電子供与性発色性化合物、および電子受容性化合物として一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体および該誘導体の金属塩から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするものであるが、本発明の感熱記録材料に、さらに金属化合物を含有させることにより、本発明の感熱記録材料の特性を一層向上させることができる。金属化合物としては、特に限定するものではないが、好ましくは、2価、3価または4価の金属の化合物である。金属化合物とし

ては、例えば、亜鉛、マグネシウム、バリウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄などから選ばれる金属の酸化物、水酸化物、硫化物、ハロゲン化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート錯体、有機カルボン酸塩などを挙げることができ、特に亜鉛化合物は好ましい。金属化合物の具体例としては、例えば、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミニン酸亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、ケイ酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸マグネシウム、アルミニン酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、酸化スズ、酸化チタンなどの無機の金属化合物、亜鉛、マグネシウム、バリウム、カルシウム、アルミニウムなどの金属イオンを含有する物質で表面処理されたシリカ、アセチルアセトナート亜鉛、アセチルアセトナートカルシウム、アセチルアセトナートニッケル、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムなどの有機金属化合物などが挙げられ、これらの水和物でもよい。これらの金属化合物は、単独で使用しても、あるいは複数併用してもよい。特に好ましい金属化合物は、無機の金属化合物であり、中でも酸化亜鉛は好ましい。

【0024】金属化合物の量は、特に限定するものではないが、通常、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩100重量部に対し、1~500重量部、好ましくは、3~300重量部、より好ましくは、5~200重量部、特に好ましくは、7~150重量部使用するのが望ましい。

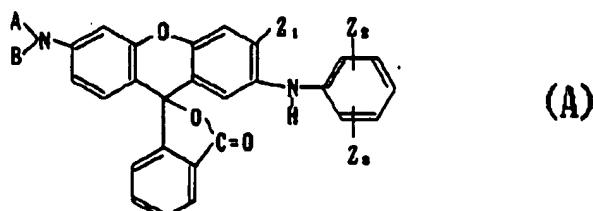
【0025】金属化合物を、本発明の感熱記録材料に含有させる方法に関しては、特に限定するものではない。例えば、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩と、所望に応じて熱可融性化合物と\*

\*を、固体状態で混合した後、感熱記録層用の塗液を調製し、支持体に塗布する方法、あるいは、水の存在下、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩と金属化合物と、所望に応じて熱可融性化合物とを、一緒に、あるいは別々に分散した後、混合し、感熱記録層用の塗液を調製し、支持体に塗布する方法などが適用できる。尚、水の存在下で混合する場合、パインダー、界面活性剤などの存在下で実施してもよい。

【0026】分散、混合処理温度は、特に限定するものではないが、好ましくは、20℃から一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩の融点未満の温度であり、水の存在下で分散、混合する場合には、20~100℃程度である。分散、混合方法は、特に限定するものではなく、適当な攪拌、混合装置〔例えば、乳鉢、プロペラ型攪拌機、ターピン型攪拌機、バドル型攪拌機、ホモジナイザー、ホモミキサー、ラインミキサー、ラインホモミキサー等のメディアを用いない攪拌、混合装置、あるいは、アトライター、セントリーミル等の攪拌槽型ミル、サンダグラインダー、グレーンミル、パールミル、マターミル、ダイノミル等の流通管型ミル、コニカルポールミル、アニュラーミル等のアニュラー型連続湿式攪拌ミル等のメディア(例えば、ガラスピース、セラミックボール、スチールボール等)を充填した攪拌、混合装置〕を用いて行うことは好ましい。

【0027】本発明の感熱記録材料に使用する無色ないし淡色の電子供与性発色性化合物としては、特に限定するものではないが、トリアリールメタン系化合物、ビニルフタリド系化合物、ジアリールメタン系化合物、ローダミン-ラクタム系化合物、チアジン系化合物、フルオラン系化合物、ピリジン系化合物、スピロ系化合物、フルオレン系化合物など各種公知の電子供与性発色性化合物が挙げられ、より好ましくは、フルオラン系化合物であり、中でも一般式(A)(化7)で表されるフルオラン系化合物は好ましい。

#### 【化7】



(式中、AおよびBは炭素数1~8のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数3~8のアルコキシアルキル基、炭素数6~10のアリール基またはテトラヒドロフルフリル基を表し、さらに、AとBは隣接する空素原子と共に複素環を形成してもよく、Z1は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Z2およびZ3は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子またはトリフルオロメチル基を表す)

【0028】電子供与性発色性化合物の具体例としては、トリアリールメタン系化合物としては、例えば、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド〔"クリスタルバイオレットラクトン"〕、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-

イル) フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)  
 -3-(2-メチルインドール-3-イル) フタリド、  
 3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イ  
 ル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス  
 (1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメ  
 チルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバ  
 ソール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、  
 3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-  
 6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミ  
 ノフェニル)-3-(1-メチルピロール-3-イル)  
 -6-ジメチルアミノフタリドなどがある。

〔0029〕ビニルフタリド系化合物としては、例えば、3, 3-ビス〔1, 1-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド、3, 3-ビス〔1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 3-ビス〔1-(4-ピロリジノフェニル)-1-(4-メトキシフェニル)エチレン-2-イル〕-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリドなどがある。

【0030】シアリールメタン系化合物としては、例えば、4, 4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどがある。ローダミン-ラクタム系化合物としては、例えば、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン-(4-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(4-クロロアニリノ)ラクタムなどがある。チアジン系化合物としては、例えば、3, 7-ビス(ジエチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノオキサジン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、4-ニトロベンゾイルメチレンブルーなどがある。

【0031】フルオラン系化合物としては、例えば、  
 3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-  
 7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メ-  
 トキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシ-  
 フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラ-  
 ン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフル  
 オラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオ-  
 ラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-  
 7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジ-  
 ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-  
 オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-  
 ジ-n-ヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミ-  
 ノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-  
 -(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-  
 エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)

フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2'、3'-ジクロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3'-トリフルオロメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-フルオロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、

[0032] 3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ  
 10 -7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-

-N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-エトキシ-7-アニリノフルオラン、3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ-n-ベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロビル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-プロビル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-イソブチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

ベンチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-n-ヘキシル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

【0 0 3】 3-N-シクロヘキシル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-オクチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-2'-メトキシエチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-2'-メトキシエチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-

15

2' -メトキシエチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-2' -エトキシエチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-2' -エトキシエチル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-3' -メトキシプロビル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-3' -エトキシプロビル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-3' -エトキシプロビル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-3' -エトキシプロビル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

〔0034〕3-N-2' - テトラヒドロフルフリル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(4'-メチルフェニル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-エチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2', 6'-ジメチルフェニルアミノ)フルオラン、2, 2-ビス[4'-(3-N-シクロヘキシリ-N-メチルアミノ-6-メチルフルオラン)-7-イルアミノフェニル]プロパン、3-[4'-(4-フェニルアミノフェニル)アミノフェニル]アミノ-6-メチル-7-クロロフルオランなどがある。

【0035】ビリシン系化合物としては、例えば、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-ヘキシルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリド、3-(2-ブトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4または7-アザフタリドなどがある。

【0036】スピロ系化合物としては、例えば、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-フェニルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフート(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピランなどがある。フル

10

20

40

50

オレン系化合物としては、例えば、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリド、3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ)フタリドなどがある。勿論、これらの電子供与性発色性化合物に限定されるものではなく、これらの電子供与性発色性化合物は、単独で使用しても、あるいは複数併用してもよい。

【0037】本発明の感熱記録材料は、電子受容性化合物として、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩を少なくとも1種含有することを特徴とするものであるが、本発明の所望の効果を損なわない範囲で他の電子受容性化合物を併用することも可能である。この場合、全電子受容性化合物中に占める一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩の割合は、通常、10重量%以上、好ましくは、20重量%以上、より好ましくは、30重量%以上に調整するのが望ましい。一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩以外の電子受容性化合物としては、特に限定するものではないが、フェノール誘導体あるいはその金属塩、有機酸誘導体あるいはその金属塩、錯体、尿素誘導体などの有機電子受容性化合物、あるいは無機電子受容性化合物など各種公知の電子受容性化合物が挙げられる。

〔0038〕一般式(1)で表されるサルチル酸誘導体または該誘導体の金属塩以外の電子受容性化合物の具体例としては、例えば、4-tert-ブチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-フェニルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ハイドロキノン、レゾルシノール、4-tert-オクチルカテコール、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン〔"ビスフェノールA"〕、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4'-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4'-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシクミル)ベンゼン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)酢酸エチルエステル、4, 4-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンタン酸- $\alpha$ -ブチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸フェネチルエステル、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸フェノキシエチルエステル、4-ヒドロキシタル酸ジメチルエステル、没食子酸-n-プロピルエステル、没食子酸-n-オクチルエステル、没食子酸-n-ドデシルエステル、没食子酸-n-オクタデシルエステル、

【0039】ハイドロキノンモノベンジルエーテル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィ

ド、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-tert-ブチルジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルфон、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルfon、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルfon、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルfon、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルfon、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルfon。

【0040】2-メトキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルfon、2-エトキシ-2'-ヒドロキシジフェニルスルfon、4-ヒドロキシ-3-メチル-4'-n-プロポキシジフェニルスルfon、ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)スルfon、ビス(2-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)スルfon、ビス[4-(3'-ヒドロキシフェニルオキシ)フェニル]スルfon、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 7-ジ(4'-ヒドロキシフェニルオキシ)エトキシ-クミル]サリチル酸、4-[3'-n-(4-メチルフェニルスルfonyl)プロポキシ]サリチル酸、4-n-ブチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-ノニルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-デシルオキシカルボニルアミノサリチル酸、5-シクロヘキルオキシカルボニルアミノサリチル酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸、

10

フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、イソフタル酸、テレフタル酸、4-メチル安息香酸、2-ベンゾイル安息香酸、2-(4'-クロロベンゾイル)安息香酸、4-ニトロ安息香酸、4-クロロ安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、4-ホルミル安息香酸、4-シアノ安息香酸、ステアリン酸などの有機酸誘導体、あるいはこれらの有機酸誘導体の金属塩(例えば、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩)。

20

【0042】例えば、チオシアノ酸亜鉛アンチビリン錯体、モリブデン酸アセチルアセトン錯体などの錯体、例えば、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)チオ尿素、N, N'-ジ(3'-クロロフェニル)-3-チオセミカルバジド、N-フェニル-N'-(4-メチルフェニルスルfonyl)尿素、4, 4'-ビス(4'-メチルフェニルスルfonylカルボニルアミノ)ジフェニルメタンなどの尿素誘導体などの有機電子受容性化合物、例えば、酸性白土、アタバルガイト、活性白土、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛などの無機電子受容性化合物を挙げることができるが、これらの化合物に限定されるものではない。これらの電子受容性化合物は、複数併用することもできる。

30

【0043】さらに、本発明の感熱記録材料に、増感剤として、熱可融性化合物(融点約70~150℃、より好ましくは、融点約80~130℃の化合物)を添加することにより、一層高速記録に対応した感熱記録材料を得ることができる。この場合、熱可融性化合物の使用量は、特に限定するものではないが、通常、電子供与性発色性化合物100重量部に対し、10~700重量部、好ましくは、20~500重量部使用するのが望ましい。

40

【0044】熱可融性化合物の具体例としては、例えば、カプロン酸アミド、カプリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルシン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、N-エチルカプリン酸アミド、N-ブチルラウリン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、N-メチルオレイン酸アミド、N-ステアリルシクロヘキシルアミド、N-オクタデシルアセトアミド、N-オレインアセトアミド、ステアリル尿素、ステアリン酸アリド、ベニズアリド、リノール酸アリド、アセト酢酸アリド、O-アセト酢酸トルイジド、D-アセト酢酸アシジド、N-エチルカルバゾール、4-メトキシフェニルアミン、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどの含窒素化合物、例えば、4-ベンジルオキシ安息香酸ベンジルエステル、2-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジベンジ

50

ルエステル、シウ酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、シウ酸ジ(4-クロロベンジル)エステル、アジピン酸ジフェニルエステル、グルタル酸ジフェナシルエステル、ジ(4-メチルフェニル)カーボネート、テレフタル酸ジベンジルエステルなどのエステル化合物、例えば、4-ベンジルビフェニル、m-ターフェニル、フルオレン、フルオランテン、2, 6-ジイソプロピルナフタレン、3-ベンジルアセナフテンなどの炭化水素化合物。

【0045】例えば、2-ベンジルオキシナフタレン、2-(4'-メチルベンジルオキシ)ナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ビス(3'-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4'-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4'-エチルフェノキシ)エタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-フェノキシエタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-(3'-メチルフェノキシ)エタン、1-(4'-メトキシフェノキシ)-2-(2'-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4'-メトキシフェニルチオ)エタン、1, 5-ビス(4'-メトキシフェノキシ)-3-オキサベンタン、1, 4-ビス(2'-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、4-(4'-メチルフェノキシ)ビフェニル、1, 4-ビス(2'-クロロベンジルオキシ)ベンゼン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルфон、1, 2-ジフェノキシベンゼン、1, 4-ビス(2'-クロロフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4'-メチルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3'-メチルフェノキシメチル)ベンゼン、4-クロロベンジルオキシ-(4'-エトキシベンゼン)、4, 4'-ビス(フェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(フェノキシ)ジフェニルチオエーテル、1, 4-ビス(4'-ベンジルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス[(4'-メチルフェニルオキシ)メトキシメチル]ベンゼンなどのエーテル化合物。

【0046】例えば、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリジルオキシ)ジフェニルスルfon、4-(4-メチルベンジルオキシ)-4'-グリシジルオキシジフェニルスルfon、N-グリシジルタルイミドなどのエポキシ化合物、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾト

リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール化合物などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの熱可融性化合物は、単独で使用しても、あるいは複数併用してもよい。

【0047】本発明の感熱記録材料を製造するには、特殊な方法によらなくとも公知の方法により製造することができる。一般的には、水存在下、電子供与性発色性化合物、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩、さらに所望に応じて、金属化合物、熱可融性化合物などを、一緒に、あるいは別々に、ボールミル、サンドミル(縦型、横型)、アトライター、コロイダルミルなどの混合、粉碎機により、通常、3μm以下、好ましくは、2μm以下の粒径にまで粉碎分散し、混合し、記録層用の塗液を調整することができる。係る塗液中には、通常、バインダーが、全固形分の5~50重量%程度配合される。バインダーとしては、水溶性バインダーが一般に用いられ、例えば、ポリビニアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルフォン化変性ポリビニルアルコール、アルキル変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、エピクロロヒドリン変成ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、メチロール変成ポリアクリルアミド、デンプン、デンプン誘導体(酸化デンプン、エーテル化デンプンなど)、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴムなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0048】更に、必要に応じて、塗液中には、顔料、水不溶性バインダー、金属石鹼、ワックス、界面活性剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、架橋剤、ヒンダードフェノール、リン系化合物、消泡剤などを添加する。顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、タルク、ロウ石、カオリーン、クレー、ケイソウ土、シリカなどの無機顔料、ステレンマイクロボール、ナイロン粒子、尿素-ホルマリン充填剤、ポリエチレン粒子、セルロース充填剤、デンプン粒子などの有機顔料が用いられる。

【0049】水不溶性バインダーとしては、合成ゴムラテックスまたは合成樹脂エマルジョンが一般的であり、例えば、ステレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどを挙げることができ、必要に応じて使用される。金属石鹼としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリ

ン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸亜鉛などの高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルボキシ変成バラフィンワックス、カルナウバワックス、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックス、キャンデリアワックス、モンタンワックス、高級脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0050】界面活性剤(分散剤)としては、例えば、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩(例えば、ジ(n-ヘキシル)スルホコハク酸、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩)、ドデシルベンゼンスルフォン酸のナトリウム塩、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸金属塩、フッソ含有の界面活性剤などが挙げられる。紫外線吸収剤、紫外線安定剤としては、例えば、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、トリアゾール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒンダードアミン誘導体などが挙げられる。

【0051】架橋剤としては、例えば、グリオキザールなどのアルデヒド誘導体、エポキシ化合物、ポリアミド樹脂、ジグリシル化合物、アジリシン化合物、塩化マグネシウム、塩化第二鉄などが挙げられる。

【0052】ヒンダードフェノールとしては、フェノール性水酸基のオルト位の少なくとも1つが分枝アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましく、例えば、2, 6-ジイソプロピル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-オクチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-エチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブロパン、1, 1-ビス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ブタン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)]メタン、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シ-2-メチル-6-エチルベンジル)イソシアヌル酸、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)スルフィドなどが挙げられる。

【0053】リン系化合物としては、ホスフェイト化合物が好ましく、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、ジフェニルホスフェイト、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、ビス(4-クロロフェニル)ホスフェイト、ビス(2-フェニルフェニル)ホスフェイトなど、あるいはこれらの金属(例えば、カリウム、ナトリウム、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム)塩を挙げができる。

【0054】本発明の感熱記録材料において、記録層の形成方法に関しては、特に限定するものではなく、従来より公知の技術に従って形成することができる。例えば、感熱記録層用の塗液を、支持体上に、エアーナイフコーティー、ブレードコーティー、パーコーター、ショート・ドウェルコーティー、グラビアコーティー、カーテンコーティー、ワイヤーパーなどの適当な塗布装置で塗布、乾燥して記録層を形成することができる。塗液の塗布量に関しては、特に限定するものではないが、一般に、乾燥重量で、1. 5~1.2 g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは、2. 5~1.0 g/m<sup>2</sup>程度で調整される。支持体としては、特に限定するものではないが、例えば、紙、プラスチックシート、合成紙、あるいはこれらを組み合わせた複合シート、不織布シート、さらには成形物、金属蒸着物が用いられる。

【0055】なお、必要に応じて、感熱記録層の表面および/あるいは裏面に保護層(オーバーコート層)を設けたり、支持体と感熱記録層の間に単層あるいは複数層の顔料(例えば、カオリン、炭酸カルシウム)、あるいは合成樹脂(例えば、プラスチック球状粒子、プラスチック球状中空粒子)などからなる下塗り層(アンダーコート層)を設けること、感熱記録層と下塗り層との間、あるいは感熱記録層と保護層との間に顔料、パインダーなどからなる中間層を設けることも勿論可能であり、さらには、支持体の裏面に粘着加工を施し、粘着ラベルに加工するなど感熱記録材料の製造方法における各種の公知技術が付与しえる。また、感熱記録層および/あるいは保護層の形成後に、スーパーキャレンダー処理を施すこともできる。

【0056】

【実施例】以下、製造例および実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの製造例および実施例に限定されるものではない。

## 製造例1 (例示化合物番号8の化合物の製造)

無水コハク酸100g、濃硫酸7gのトルエン(200ml)溶液を110℃に加温し、該溶液に、4-アミノサリチル酸153gのジメチルアセトアミド(600ml)溶液を1時間要して滴下した。滴下後、ディーン-スタークの水分除去器を使用して副成する水分を除去しながら、さらに110~115℃で10時間攪拌した。その後、70℃に冷却し、水500mlを加え、水層を分離し、室温で放置した。析出している結晶を濾過し、さらに、メタノール-水溶液から再結晶し、乾燥後、57gの4-サクシイミドサリチル酸を得た。融点232~234℃

## 【0057】 製造例2 (例示化合物番号15の化合物の製造)

cis-ヘキサヒドロ無水フタル酸150g、濃硫酸7gのトルエン(2000ml)溶液を110℃に加温し、該溶液に、4-アミノサリチル酸153gのジメチルアセトアミド(600ml)溶液を1時間要して滴下した。滴下後、ディーン-スタークの水分除去器を使用して副成する水分を除去しながら、さらに110~115℃で10時間攪拌した。その後、70℃に冷却し、水500mlを加え、トルエン層を分離し、室温で放置した。析出している結晶を濾過し、さらに、メタノールで洗浄し、乾燥後、165gの4-(cis-ヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸を得た。融点206~208℃

## 【0058】 製造例3 (例示化合物番号23の化合物の製造)

製造例2において、cis-ヘキサヒドロ無水フタル酸の代わりに、cis-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例2に記載の方法に従い、4-(cis-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点193~195℃

## 【0059】 製造例4 (例示化合物番号24の化合物の製造)

製造例2において、cis-ヘキサヒドロ無水フタル酸の代わりに、cis-1, 2, 3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例2に記載の方法に従い、4-(cis-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点245~248℃

## 【0060】 製造例5 (例示化合物番号26の化合物の製造)

製造例2において、cis-ヘキサヒドロ無水フタル酸の代わりに、cis-1, 2, 3, 6-エボキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例2に記載の方法に従い、4-(cis-3', 6'-エボキシ-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点258~260℃

## 【0061】 製造例6 (例示化合物番号27の化合物の製造)

無水フタル酸150g、濃硫酸7gのトルエン(200ml)溶液を110℃に加温し、該溶液に、4-アミノサリチル酸153gのジメチルアセトアミド(600ml)溶液を4時間要して滴下した。滴下後、ディーン-スタークの水分除去器を使用して副成する水分を除去しながら、さらに110~115℃で2時間攪拌した。その後、室温に冷却し、析出している結晶を濾過し、イソプロパノールで洗浄後、乾燥し、200gの4-フタルイミドサリチル酸を得た。融点284~287℃

## 【0062】 製造例7 (例示化合物番号27の亜鉛塩の製造)

4-フタルイミドサリチル酸42.5gを炭酸水素ナトリウム12.6gの水溶液(1000ml)に室温で溶解した。該溶液に硫酸亜鉛の7水和物24gの水(100ml)溶液を30分要し滴下した。滴下後、室温で30分攪拌し、さらに該混合物を50℃で1時間攪拌した。室温に冷却後、固体を濾過、水洗、乾燥し、目的とする4-フタルイミドサリチル酸の亜鉛塩44gを得た。融点300℃以上

## 【0063】 製造例8 (例示化合物番号28の化合物の製造)

製造例6において、無水フタル酸の代わりに、4-メチル無水フタル酸を用いた以外は、実施例6に記載の方法に従い、4-(4'-メチルフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点278~281℃

## 【0064】 製造例9 (例示化合物番号36の化合物の製造)

製造例6において、無水フタル酸の代わりに、4-クロロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例6に記載の方法に従い、4-(4'-クロロフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点294~297℃

## 【0065】 製造例10 (例示化合物番号44の化合物の製造)

製造例6において、無水フタル酸の代わりに、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物を用いた以外は、実施例6に記載の方法に従い、4-(2', 3'-ナフタリイミド)サリチル酸を製造した。融点300℃以上

## 【0066】 製造例11 (例示化合物番号56の化合物の製造)

cis-ヘキサヒドロ無水フタル酸150g、濃硫酸7gのトルエン(2000ml)溶液を110℃に加温し、該溶液に、5-アミノサリチル酸153gのジメチルアセトアミド(600ml)溶液を1時間要して滴下した。滴下後、ディーン-スタークの水分除去器を使用して副成する水分を除去しながら、さらに110~115℃で10時間攪拌した。その後、70℃に冷却し、水500mlを加え、トルエン層を分離し、室温で放置した。

析出している結晶を濾過し、さらに、メタノールで洗浄し、乾燥後、180gの5-(c<sub>1</sub>s-ヘキサヒドロフタルイミド)サリチル酸を得た。融点275~278℃

【0067】製造例12(例示化合物番号64の化合物の製造)

製造例11において、c<sub>1</sub>s-ヘキサヒドロ無水フタル酸の代わりに、c<sub>1</sub>s-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例11に記載の方法に従い、5-(c<sub>1</sub>s-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点300℃以上

【0068】製造例13(例示化合物番号65の化合物の製造)

製造例11において、c<sub>1</sub>s-ヘキサヒドロ無水フタル酸の代わりに、c<sub>1</sub>s-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸を用いた以外は、実施例11に記載の方法に従い、5-(c<sub>1</sub>s-3', 6'-エンドメチレン-1', 2', 3', 6'-テトラヒドロフタルイミド)サリチル酸を製造した。

融点253~256℃

【0069】製造例14(例示化合物番号68の化合物の製造)

無水フタル酸150g、濃硫酸7gのトルエン(200\*

(A液組成)

電子供与性発色性化合物	10g
10%ポリビニルアルコール水溶液(クラレー117)	10g
水	80g
計	100g

(B液組成)

電子受容性化合物	20g
軽質炭酸カルシウム(奥多摩工業、TP-123)	40g
10%ポリビニルアルコール水溶液(クラレー117)	60g
水	130g
計	250g

(C液組成)

電子受容性化合物	20g
軽質炭酸カルシウム(奥多摩工業、TP-123)	10g
酸化亜鉛	30g
10%ポリビニルアルコール水溶液(クラレー117)	60g
水	130g
計	250g

(D液組成)

熱可融性化合物(2-ベンジルオキシナフタレン)	20g
10%ポリビニルアルコール水溶液(クラレー117)	10g
水	220g
計	250g

【0072】また、得られた感熱記録紙の性能評価は次のように行った。

(未発色部の保存安定性試験)実施例および比較例で作成した各感熱記録紙の塗布直後の未発色部(地肌)の白

\*0ml)溶液を110℃に加温し、該溶液に、5-アミノサリチル酸153gのジメチルアセトアミド(600ml)溶液を4時間要して滴下した。滴下後、ディーン-スタークの水分除去器を使用して副成する水分を除去しながら、さらに110~115℃で2時間攪拌した。その後、室温に冷却し、析出している結晶を濾過し、イソプロパノールで洗净後、乾燥し、200gの5-フタルイミドサリチル酸を得た。融点283~286℃

【0070】製造例15(例示化合物番号85の化合物の製造)

製造例14において、無水フタル酸の代わりに、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物を用いた以外は、実施例14に記載の方法に従い、5-(2', 3'-ナフタルイミド)サリチル酸を製造した。融点300℃以上

【0071】以下、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または該誘導体の金属塩を電子受容性化合物として用いて感熱記録紙を作成し、その性能を評価した結果を実施例として示した。尚、以下%は重量%を表す。各実施例において、感熱記録紙の作成のため次の組成A液、B液、C液およびD液を、それぞれサンドグラインディングミルで平均粒子径が1.5μmになるように分散し、分散液を調製して用いた。

色度を色差計(Σ-80、日本電色製)を用いて測定した。尚、比較例3および比較例4で作成した感熱記録紙は、塗布直後すでに灰色に汚れていた。尚、保存安定性試験は耐湿熱性試験及び耐油性試験を行い、各試験後の

各感熱記録紙の未発色部の白色度を調べた。耐湿熱性試験は各感熱記録紙を、40℃、90%相対湿度中に24時間保存した後の白色度を色差計を用いて測定した。耐油性試験は各感熱記録紙に、ジオクチルフタレートを含有したカプセル塗工紙を重ね、加圧ロールを通過させた後、1週間25℃で保存した後の未発色部の白色度を色差計を用いて測定した。数値が大きい程、白色度が高く、未発色部の保存安定性に優れていることを示している。また、耐筆記具試験として、未発色部分を蛍光ペンで筆記した後、25℃、72時間放置後の、未発色部分の白色度を目視で観察した。○は汚れの無い白色度の高い状態を示し、○は灰色に少し汚れた状態を示し、×は黒灰色に汚れた状態を示す。結果は第4表に示した。

【0073】(発色画像の保存安定性試験) 実施例およ\*

各試験後の発色画像濃度

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{試験後の発色画像濃度}}{\text{試験前の発色画像濃度 (1.0)}} \times 100$$

数値が大きいほど、発色画像の保存安定性が優れていることを示している。また、耐筆記具試験として、発色部分を蛍光ペンで筆記した後、25℃、72時間放置後の、発色部分の残存率の程度を目視で観察した。○は消色が無い状態を示し、○は少し消色した状態を示し、×は消色した状態を示す。結果は第5表に示した。

【0074】実施例1~4

A液100g、B液250g、D液250gの分散液と30%パラフィンワックス23gを混合して、これを上

\*び比較例で作成した各感熱記録紙を感熱紙発色装置（大倉電気製TH-PMD）を用いて、マクベス濃度計（TR-524型）を用いて測定した発色濃度が1.0である発色画像を形成した後、保存安定性試験を行った。尚、保存安定性試験は、耐湿熱性試験及び耐油性試験を行い、各試験後の各感熱記録紙の画像保存安定性を調べた。耐湿熱性試験は各感熱記録紙を、60℃、90%相対湿度中に24時間保存した後の発色画像濃度を、マクベス濃度計を用いて測定し、発色画像の残存率を求めた。耐油性試験は各感熱記録紙に、ジオクチルフタレートを含有したカプセル塗工紙を重ね、加圧ロールを通過させた後、1週間25℃で保存した後の発色画像濃度を、マクベス濃度計を用いて測定し、発色画像の残存率を求めた。

20 質紙に乾燥塗布量が5.0±0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥し、感熱記録紙を作成した。尚、各実施例に使用したA液中の電子供与性発色性化合物およびB液中の電子受容性化合物は第1表（表1）に示した。尚、表中、%は重量%を表す。得られた感熱記録紙の未発色部の保存安定性試験の結果を第4表（表5）に、また発色画像の保存安定性試験結果を第5表（表6）に示す。

【0075】

【表1】

第1表

実施例	電子供与性発色性化合物	電子受容性化合物
1	3-ジ-ローブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号27 の亜鉛塩
2	3-N-3'-エトキシプロビル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号27 の亜鉛塩
3	3-N-メトキシエチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号27 の亜鉛塩(80%) 例示化合物番号68 の化合物(20%)
4	3-ジ-ローブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号27 の亜鉛塩(80%) ビスフェノールA (70%)

## 【0076】実施例5～24

A液100g、C液250g、D液250gの分散液と30%バラフィンワックス23gを混合して、これを上質紙に乾燥塗布量が5.0±0.5g/m<sup>2</sup>となるように

塗布、乾燥し、感熱記録紙を作成した。尚、各実施例に使用したA液中の電子供与性発色性化合物およびC液中

の電子受容性化合物は第2表【(表2)および(表3)】に示した。得られた感熱記録紙の未発色部の保存安定性試験の結果を第4表(表5)に、また発色画像の保存安定性試験結果を第5表(表6)に示す。

## 【0077】

## 【表2】

第2表

実施例	電子供与性発色性化合物	電子受容性化合物
5	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号8の化合物
6	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号8の化合物
7	3-ジ-ユーペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号12の化合物
8	3-N-メトキシエチル-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号14の化合物
9	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号15の化合物
10	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号18の化合物
11	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号23の化合物
12	3-N-3'-エトキシプロピル-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号24の化合物
13	3-ジエチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン	例示化合物番号26の化合物
14	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号27の化合物
15	3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号28の化合物
16	3-N-n-ブロビル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号36の化合物
17	3-ジ-ユーブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン	例示化合物番号44の化合物

【0078】

【表3】

第2表

実施例	電子供与性発色性化合物	電子受容性化合物
18	3-N-イソペンチル-N-エチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン	例示化合物番号56の化合物
19	3-ジ-ヨーベンチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号84の化合物
20	3-N-ローブチル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号85の化合物
21	3-ジ-ヨーブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号87の化合物
22	3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(3'-メチルフェニルアミノ)フルオラン	例示化合物番号88の化合物
23	3-ジ-ヨーブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号85の化合物
24	3-ジ-ヨーベンチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン	例示化合物番号88の化合物

## 【0079】比較例1~6

A液100g、B液250g、D液250gの分散液と30%パラフィンワックス23gを混合して、これを上質紙に乾燥塗布量が5.0±0.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥し、感熱記録紙を作成した。尚、各比較例に使用したA液中の電子供与性発色性化合物およびB液中\*

20\*の電子受容性化合物は第3表(表4)に示した。得られた感熱記録紙の未発色部の保存安定性試験の結果を第4表(表5)に、また発色画像の保存安定性試験結果を第5表(表6)に示す。

## 【0080】

## 【表4】

第3表

比較例	電子供与性発色性化合物	電子受容性化合物
1	3-ジ-n-ブチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン	ビスフェノールA
2	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル
3	3-ジ-n-ブチルアミノ-7-(2'-クロロフェニルアミノ)フルオラン	3,5-ジ(a-メチルベンジル)サリチル酸の亜鉛塩
4	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	4-n-ヘキシルオキシサリチル酸の亜鉛塩
5	3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	4-フェニルアセチルアミノサリチル酸の亜鉛塩
6	3-ジ-ヨーブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	4-ベンゾイルアミノサリチル酸の亜鉛塩

## 【0081】

## 【表5】

第4表

感熱記録紙	塗布直後 の白色度	耐温熱性試験 後の白色度	耐油性試験 後の白色度	耐筆記具試験 後の白色度
実施例1	82.8	81.6	81.6	◎
実施例2	82.8	81.6	81.5	◎
実施例3	82.7	81.5	81.7	◎
実施例4	82.8	81.6	81.5	○
実施例5	82.7	81.5	81.5	◎
実施例6	82.5	81.4	81.4	○
実施例7	82.4	81.3	81.4	○
実施例8	82.4	81.3	81.5	○
実施例9	82.6	81.6	81.4	◎
実施例10	82.4	81.3	81.4	○
実施例11	82.8	81.5	81.5	◎
実施例12	82.8	81.6	81.6	◎
実施例13	82.5	81.6	81.5	◎
実施例14	82.7	81.5	81.5	◎
実施例15	82.6	81.6	81.4	◎
実施例16	82.6	81.7	81.6	◎
実施例17	82.7	81.6	81.4	◎
実施例18	82.6	81.3	81.4	◎
実施例19	82.7	81.6	81.6	◎
実施例20	82.5	81.6	81.5	◎
実施例21	82.7	81.5	81.5	○
実施例22	82.6	81.5	81.4	◎
実施例23	82.6	81.7	81.6	◎
実施例24	82.7	81.6	81.7	◎
比較例1	82.7	81.5	81.5	×
比較例2	82.6	81.3	81.3	×
比較例3	75.5	59.3	6.8	×
比較例4	77.5	64.2	15.2	×
比較例5	80.5	79.2	78.2	◎
比較例6	79.7	77.3	77.3	◎

[0082]

[表6]

第5表

感熱記録紙	耐湿熱性試験後の残存率(%)	耐油性試験後の残存率(%)	耐筆記具試験後の残存率
実施例1	98	97	◎
実施例2	98	98	◎
実施例3	97	97	◎
実施例4	90	90	○
実施例5	91	93	◎
実施例6	90	90	○
実施例7	91	91	○○
実施例8	91	90	○○
実施例9	90	92	◎
実施例10	90	90	○○
実施例11	94	93	◎◎
実施例12	93	94	◎◎
実施例13	95	92	◎◎
実施例14	94	93	◎◎
実施例15	93	94	◎◎
実施例16	94	93	◎◎
実施例17	98	95	◎◎
実施例18	94	94	◎◎
実施例19	98	93	◎◎
実施例20	95	95	◎◎
実施例21	92	93	◎◎
実施例22	93	95	◎◎
実施例23	84	94	◎◎
実施例24	93	93	◎
比較例1	15	10	×
比較例2	11	9	×
比較例3	96	98	○
比較例4	97	98	○
比較例5	82	57	○○
比較例6	16	21	○

第4表および第5表より明らかなように、一般式(1)で表されるサリチル酸誘導体または/および該誘導体の金属塩を電子受容性化合物として用いた本発明の感熱記録材料は、従来の電子受容性化合物を用いて作成した感熱記録材料に比較して、未発色部および発色画像の保存安定性(耐湿熱性、耐油性および耐筆記具性)は非常に優れている。

#### 【0083】実施例25

(温度に対する発色性能試験) 実施例4、実施例18、実施例19および実施例20で作製した感熱記録紙と比

較例5および比較例6で作製した感熱記録紙の温度に対する発色特性を比較した。温度に対する発色性能試験は、各感熱記録紙を各温度に加温したメタルブロックに5秒間接触させ、その発色画像濃度をマクベス濃度計(TR-524型)を用いて測定した。結果は第6表(表7)に示した。数値が大きい程、色濃く発色していることを示している。

#### 【0084】

#### 【表7】

第6表

感熱記録紙	温度(℃)				
	90	95	100	110	120
実施例4	0.07	0.23	0.55	1.15	1.33
実施例18	0.08	0.20	0.61	1.27	1.32
実施例19	0.07	0.24	0.55	1.20	1.33
実施例20	0.08	0.20	0.57	1.15	1.34
比較例6	0.06	0.08	0.10	0.18	0.35
比較例7	0.06	0.10	0.18	0.30	0.48

第6表より明らかなように、本発明の感熱記録材料は、  
従来公知のアミド基を置換基として有するサリチル酸誘  
導体の金属塩を電子受容性化合物とする感熱記録材料に  
比較して、より低温で速やかに発色し、高速記録に適し  
た感熱記録材料であると言える。

## 【0085】

【発明の効果】本発明により、未発色部および発色画像  
の保存安定性に非常に優れ、且つ発色感度の向上した感  
熱記録材料を提供することが可能になった。

## フロントページの読み

(72)発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 吉川 和良

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 長谷川 清春

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 小池 直正

東京都千代田区丸の内三丁目4番2号 三  
菱製紙株式会社内